

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
(12) PATENT JOURNAL (A)  
(11) KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 6[1994]-247702

(43) Publication Date: September 6, 1994

(51) Int. Cl.<sup>b</sup>: C01B 3/02

No. of Claims: 2 (Total of 3 pages; FD)

Examination Request: Not filed

(21) Filing No.: Hei 5[1993]-59335

(22) Filing Date: February 25, 1993

(71) Applicant: 000006655

Nippon Steel Corporation  
2-6-3 Ote-machi, Chiyoda-ku, Tokyo-to

(72) Inventor: Mitsutaka Matsuo

Technology Development Headquarter, Nippon Steel Corporation  
20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba-ken

(72) Inventor: Masataka Yano

Technology Development Headquarter, Nippon Steel Corporation  
20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba-ken

(72) Inventor: Takeo Imoto

Technology Development Headquarter, Nippon Steel Corporation  
20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba-ken

(72) Inventor: Oshi Ogawa

Technology Development Headquarter, Nippon Steel Corporation  
20-1 Shintomi, Futtsu-shi, Chiba-ken

(74) Agents: Yasuhiro Hagiwara, patent attorney and 1 other

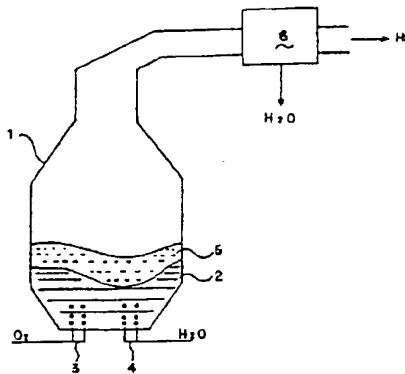
[There are no amendments to this patent.]

(54) METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGEN AND METHOD FOR ENRICHING  
Cu AND Sn IN Fe SYSTEM MOLTEN ALLOY

(57) Abstract

**Purpose:** To provide a method that manufactures hydrogen with good efficiency by using a Fe system alloy containing Cu and Sn and enriches Cu and Sn.

**Constitution:** Hydrogen is manufactured by blowing O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O into a Fe system molten alloy and oxidizing Fe. At that time, the Fe system molten alloy containing 0.5 wt% or more Cu and Sn is adopted, and along with the oxidation of Fe, Cu and Sn are enriched to 40% or more or three times or more of the initial value.



## CLAIMS

1. A method for manufacturing hydrogen, characterized by the fact that O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are blown into a Fe system molten alloy; and H<sub>2</sub>O is reduced by Fe.
2. A method for enriching Cu and Sn in a Fe system molten alloy, characterized by the fact that the method of Claim 1 is applied to a Fe system molten alloy in which the total content of each element of Cu and Sn exceeds 0.5 wt%; and along with slagging due to the oxidation of Fe, each element of Cu and Sn is enriched until the total of their content may be 40% or more or three times or more of the initial value.

## DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

[0001]

### INDUSTRIAL APPLICATION FIELD

The present invention pertains to a method for manufacturing hydrogen, using a Fe system molten alloy. Furthermore, it pertains to a method for raising the impurity concentration of a Fe system molten metal containing impurities.

[0002]

### PRIOR ART

As a conventional method for manufacturing a combustion gas containing hydrogen using a Fe system molten metal, there is a method that blows coal, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O or an iron ore into an

iron bath (Japanese Kokai Patent Application No. Sho 59[1984]-50104). In the method, a heat source is obtained by oxidizing carbon in the iron bath by oxygen, and the decomposition of volatile portions in the coal and the reduction of H<sub>2</sub>O and iron ore are carried out by the heat. However, the main composition of the gases being generated at that time is H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, and CO<sub>2</sub>, and it is necessary to separate H<sub>2</sub>O, CO, and CO<sub>2</sub> in order to improve the purity of H<sub>2</sub>.

[0003]

On the other hand, considerable Cu and Sn are included in slag on the market, and if they are introduced into a steel material, they have a negative influence on the properties of the steel material. Also, it is necessary to separate these elements in terms of reuse of these elements. As a method for removing these impurity elements, for example, as seen in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 57[1982]-137414, there is a method that separates and removes slag, which is generated by slagging, by adding a substance with a sufficient reactivity the main constitutional element of which is Ca, such as metal Ca, Ca alloy, or Ca compound (for example, CaC<sub>2</sub>, CaCN<sub>2</sub>).

[0004]

#### PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION

In the above-mentioned method for manufacturing a combustion gas containing hydrogen using a Fe system molten metal, the main components of the gases being generated are H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, and CO<sub>2</sub>, and in order to improve the purity of H<sub>2</sub>, it is necessary to separate H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, and CO<sub>2</sub>. It raises the manufacturing cost.

[0005]

Also, in the above-mentioned impurity removal method, the additive substance being used includes Ca as a main constitutional element and is a substance with a sufficient reactivity, caution is required in handling. Also, the use of such a substance is expensive, leading to increase in cost. Furthermore, in the method, it is difficult to raise the purity of the separated and removed impurity elements and to reuse them.

[0006]

#### MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS

The present invention solves the above-mentioned problems and provides a method for manufacturing hydrogen characterized by the fact that O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are blown into a Fe system molten alloy and H<sub>2</sub>O is reduced by Fe. Also, the present invention provides a method for enriching Cu and Sn in a Fe system molten alloy characterized by the fact that the above-

mentioned hydrogen removal method is applied to a Fe system molten alloy in which the total of the content of each element of Cu and Sn exceeds 0.5 wt%; and along with slagging due to the oxidation of Fe, each element of Cu and Sn is enriched until the total of their content may be 40% or more or three times or more of the initial value.

[0007]

#### OPERATION

Next, the present invention is explained in detail along with the operation. In a state in which ingot steel 2 containing 0.5 wt% or more Cu and/or Sn is charged into a reactor 1 as shown in the cross section in Figure 1, oxygen and H<sub>2</sub>O are blown into it from nozzles 3 and 4. These gases may also be blown from the top of the ingot steel surface. At that time, the oxygen blown preferentially reacts with Fe and generates a heat along with the generation of FeO. Also, part of the H<sub>2</sub>O blown in reacts with Fe, and hydrogen is generated along with the generation of FeO. Since the gas being generated is a mixture of H<sub>2</sub>O and hydrogen, H<sub>2</sub>O is easily removed by cooling by a cooler 6, so that highly pure hydrogen can be obtained.

[0008]

FeO being generated may be continuously discharged to the outside of the reactor or may also be collected and charged after the treatment. Also, as Fe is preferentially oxidized, Cu and Sn are enriched, and these elements can also be reused. Also, the highly pure FeO generated can be recycled in a blast furnace, so that molten iron with little Cu and Sn can be reproduced. Also, if the content of Cu and/or Sn is 0.5 wt% or more, their concentration is easily enriched, however if the content is less than 0.5 wt%, the level is originally too low, and the enrichment is difficult. Practically, 0.5 wt% is the lower limit.

[0009]

#### APPLICATION EXAMPLE

Using a Fe-Cu molten alloy 7t containing 10 wt% Cu, the present invention was applied in a temperature range of 1,550-1,650°C. H<sub>2</sub>O is preheated to 200°C and blown at a speed of 1,000 Nm<sup>3</sup>/h from four bottom-blow nozzles with a diameter of 8 mm. Also, oxygen was blown at a speed of 300 Nm<sup>3</sup>/h from the same bottom-blow nozzles with a diameter of 8 mm. This treatment was carried out for 2.3 h. As a result, a discharge gas of 2,300 Nm<sup>3</sup>/h was obtained. In the composition of the discharge gas, hydrogen was 41%, and H<sub>2</sub>O was 59%. The molten alloy obtained was 1.4t, and Cu of the molten alloy was enriched up to 50 wt%. Also, 7.2t FeO was obtained, and copper oxide included in it was 0.01 wt% or less.

[0010]

A similar treatment was applied using molten alloys with three kinds of compositions shown in Table I, and the results are shown in the table. In any case, Cu and Sn were enriched to three times or more of the initial concentration, and in any of the compositions of the discharge gases obtained, hydrogen was 40% or more. These gases were cooled to 25°C, and H<sub>2</sub>O was removed, so that 97% hydrogen was obtained.

[0011]

Table I

No.	Molten alloy composition (wt%) (balance Fe)			
	Before treatment		After treatment	
	Cu	Sn	Cu	Sn
1	11		52	
2		4.8		23
3	1.1	0.8	5.4	5.0

[0012]

#### EFFECTS OF THE INVENTION

According to the present invention, hydrogen can be manufactured with good efficiency using a molten Fe system alloy, and Cu and Sn in Fe can be enriched and separated with good efficiency, so that slag can be effectively used as an iron source.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURE

Figure 1 shows the method of the present invention

#### EXPLANATION OF NUMERALS:

- 1 Reactor
- 2 Ingot
- 3 Nozzle (for oxygen)
- 4 Nozzle (for H<sub>2</sub>O)
- 5 FeO
- 6 Cooler

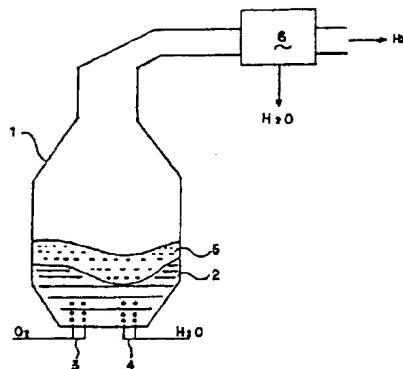


Figure 1

CLIPPEDIMAGE= JP406247702A

PAT-NO: JP406247702A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06247702 A

TITLE: PRODUCTION OF HYDROGEN AND METHOD FOR CONCENTRATING CU, SN IN  
FE BASED  
MOLTEN ALLOY

PUBN-DATE: September 6, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUO, MITSUTAKA

YANO, MASATAKA

IMOTO, TAKEO

OGAWA, YUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON STEEL CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05059335

APPL-DATE: February 25, 1993

INT-CL (IPC): C01B003/02

US-CL-CURRENT: 423/658

ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently produce hydrogen by using an Fe based alloy containing Cu and Sn and to concentrate Cu and Sn.

CONSTITUTION: Hydrogen is produced by blowing O<sub>2</sub> into the Fe based molten alloy 2 to oxidize Fe. At this time, this blowing is applied to the Fe based molten alloy containing &ge;5wt.% sum of Cu and Sn, and Cu and Sn are concentrated to &ge;40% in total or &ge;3 times of their initial contents.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-247702

(43)公開日 平成6年(1994)9月8日

(51)Int CL<sup>9</sup>  
C 01 B 3/02

識別記号  
F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全3頁)

(21)出願番号

特願平5-59335

(22)出願日

平成5年(1993)2月25日

(71)出願人 000008655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 松尾 光高

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式

会社技術開発本部内

(72)発明者 矢野 正孝

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式

会社技術開発本部内

(72)発明者 井本 健夫

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式

会社技術開発本部内

(74)代理人 弁理士 萩原 康弘 (外1名)

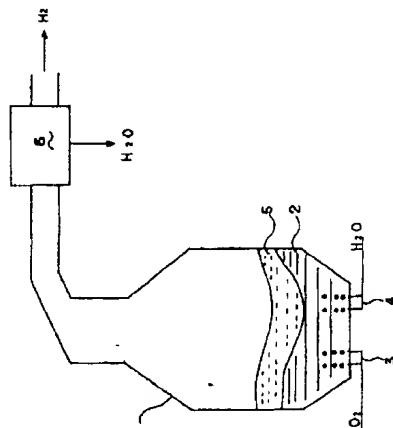
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素の製造方法及びFe系溶融合金中Cu、Snの濃縮方法

(57)【要約】

【目的】 Cu、Snを含むFe系合金を用いて効率よく水素の製造を行なうとともに、Cu、Snを濃縮する方法を提供する。

【構成】 Fe系溶融合金中にO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとを吹き込みもしくは吹き付け、Feを酸化させて水素を製造する。この時、Cu、Snを0.5wt%以上含むFe系溶融合金に適用し、Feの酸化にともない、Cu、Snを40%以上もしくは初期の3倍以上に濃縮する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe系溶融合金中にO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとを吹き込みもしくは吹き付けて、FeによりH<sub>2</sub>Oを還元することを特徴とする水素の製造方法。

【請求項2】 請求項1の方法をCu、Snの各元素の含有量の合計が0.5wt%を超えるFe系溶融合金に適用し、Feの酸化による浄化にともない、Cu、Snの各元素の含有量の合計が40%以上もしくは初期の3倍以上になるまで濃縮させることを特徴とするFe系溶融合金中Cu、Snの濃縮方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、Fe系溶融合金を利用して水素を製造する方法に関し、さらに、不純物を含むFe系溶融合金の不純物濃度を高める方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来のFe系溶融合金を利用した水素を含む燃料ガスを製造する方法としては、鉄浴中に石炭とO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>O、もしくは鉄鉱石を吹き込む方法がある(特開昭59-50104号公報)。これは鉄浴中の炭素を酸素で酸化させることにより熱源を得ており、この熱で石炭中の揮発分の分解や、H<sub>2</sub>O、鉄鉱石の還元を行っている。ただし、この時発生するガスの主な組成はH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>であり、ここからH<sub>2</sub>の純度を向上させようとすると、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>を分離する必要がある。

【0003】一方、Cu、Snは市販のスクラップ中にかなり含まれておらず、これが鋼材中に入るとその性質に悪影響を及ぼす。また、これらの元素の再利用の観点から、これらの元素を分離する必要がある。これらの不純物元素の除去方法としては、例えば特開昭57-137414号公報に見られるように、金属Ca、Ca合金、あるいはCa化合物(例えば、CaC<sub>2</sub>、CaCN<sub>1</sub>)等のCaを主要構成元素とする反応性に富む物質を添加し、その浄化により生成するスラグを分離除去する方法がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のFe系溶融合金を利用して水素を含む燃料ガスを製造する方法では、発生するガスの主成分がH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>であり、ここからH<sub>2</sub>の純度を向上させようとすると、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>を分離する必要がある。これは、製造コストの上昇になる。

【0005】また、上記の不純物除去方法では、そこで用いる添加物質がCaを主要構成元素としており、反応性に富む物質であるため取扱い上注意を要する場合があり、また、このような物質を用いることは割高でもあるため、コスト高につながる。さらに、この方法では、分離除去された不純物元素の純度を上げて再利用すること

は困難である。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するものであって、Fe系溶融合金中にO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとを吹き込みもしくは吹き付けて、FeによりH<sub>2</sub>Oを還元することを特徴とする水素の製造方法である。また上記の水素の製造方法をCu、Snの各元素の含有量の合計が0.5wt%を超えるFe系溶融合金に適用し、Feの酸化による浄化にともない、Cu、Snの各元素の含有量の合計が40%以上もしくは初期の3倍以上になるまで濃縮させることを特徴とするFe系溶融合金中Cu、Snの濃縮方法である。

## 【0007】

【作用】以下、本発明について作用とともに詳細に説明する。図1に断面図を示すような反応容器1にCuおよび/もしくはSnを0.5wt%以上含有する溶鋼2を装入した状態で、ノズル3およびノズル4からそれぞれ酸素とH<sub>2</sub>Oを吹き込む。これらのガスは溶鋼表面の上方から吹き付けてもよい。この時、吹き込まれた酸素はFeと優先的に反応し、FeOが生成するとともに発熱する。また吹き込まれたH<sub>2</sub>Oの一部はFeと反応し、FeOが生成するとともに水蒸気が発生する。発生するガスはH<sub>2</sub>Oと水素の混合物であるので、冷却器6で冷却することにより容易にH<sub>2</sub>Oを除去し、純度の高い水素を得ることができる。

【0008】発生するFeOは処理中に連続的に容器外に排出されるか、処理後にまとめて排出してもよい。

また、Feが優先的に酸化されていくのに従ってCu、Snの濃縮が起こり、これらの元素の再利用も可能になる。また、生成した純度の高いFeOは、高炉にリサイクルすることもでき、これによりCu、Snの少ない溶鋼として再生が可能になる。なお、Cuおよび/もしくはSnの含有量が0.5wt%以上の場合には、それらの濃度は容易に濃縮されいくが、0.5wt%未満では元々レベルが低すぎて、濃縮が困難である。実用上は、0.5wt%が下限である。

## 【0009】

【実施例】1.0wt%のCuを含有するFe-Cu溶融合金7tを用いて、1550~1650°Cの温度範囲で本発明を実施した。H<sub>2</sub>Oは200°Cに予熱して直徑8mmの底吹きノズル4本から1000Nm<sup>3</sup>/hの速度で吹き込んだ。また酸素は同じく直徑8mmの底吹きノズルから300Nm<sup>3</sup>/hの速度で吹き込んだ。この処理を2.3時間行った結果、2300Nm<sup>3</sup>/hの排ガスを得た。排ガスの組成は水素が41%、H<sub>2</sub>Oが5.9%であった。得られた溶融合金は、1.4tであり、その中のCuは5.0wt%まで濃縮された。またFeOが7.2t得られたが、この中に含まれる酸化銅は0.01wt%以下であった。

【0010】同様の処理を表1に示す3種類の組成の溶

融合金で行った結果を同表に示す。いずれの場合も、Cu、Snは初期濃度の3倍以上に濃縮されており、得られた排ガスの組成はいずれも水素40%以上であった。これらのガスを、25°Cに冷却してH<sub>2</sub>Oを除去し、97%の水素を得た。

【0011】

【表1】

番号	溶融合金組成 (wt%) (残部Fe)			
	処理前		処理後	
	Cu	Sn	Cu	Sn
1	11	—	52	—
2	—	4.8	—	23
3	1.1	0.8	5.4	5.0

【0012】

【発明の効果】本発明により、溶融Fe系合金を用いて水素を効率よく製造することができるとともに、Fe中のCu、Snを効率よく濃縮分離し、スクラップを鉄源として有効利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を示す図

【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 溶鋼
- 3 ノズル (酸素用)
- 4 ノズル (H<sub>2</sub>O用)
- 5 FeO
- 6 冷却器

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

10

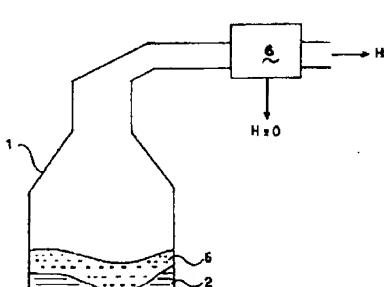
10

10

10

10

10



フロントページの続き

(72)発明者 小川 雄司

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内